

明細書

無電解銅めっき液および無電解銅めっき方法

5 技術分野

本発明は、主に半導体ウェハー等の鏡面上で無電解銅めっきを行う際に用いる無電解銅めっき液、およびこのめっき液を用いた無電解銅めっき方法に関する。

背景技術

- 10 U L S I 微細配線の銅の成膜方法として、無電解銅めっき法は現行のスパッタリング法、電気銅めっき法に替わるものとして期待されている。

- 従来、半導体ウェハーのような鏡面上に無電解銅めっきを行った場合、めっきの反応性が低く、基板全面に均一なめっきを行うことは困難であった。例えば、無電解銅めっき法を使用するにあたっての現状の問題点として、窒化タンタルな
15 どのバリアメタル層上に銅を成膜した際のめっきの均一性や密着力の弱さが挙げられる。

- 無電解銅めっき液の還元剤としては、ホルマリンが一般的であるが、人体や環境への悪影響があるため、その代替として反応機構が類似しているグリオキシル酸の使用が近年検討されている。グリオキシル酸を還元剤として使用した無電解
20 銅めっき液が特開 2 0 0 2 - 2 4 9 8 7 9 号公報に開示されている。

- また、無電解銅めっき液の還元剤として第一の還元剤（ホルマリン）とともに第二の還元剤を用いる無電解銅めっき液が特表昭 5 7 - 5 0 1 9 2 2 号公報に開示されている。この無電解銅めっき液は、安定で銅の析出速度は速いが、半導体
ウェハー等の鏡面上に用いた場合均一なめっきを行なうことは困難である。

25

発明の開示

本発明は、めっき反応が起こりにくい半導体ウェハー等の鏡面上で無電解銅めっきを行う際に、より低温で均一なめっきが可能となる無電解銅めっき液を提供することを目的とする。

本発明者らは鋭意検討を行った結果、無電解銅めっき液に第一の還元剤（例えばホルマリン、グリオキシル酸など）と次亜リン酸または次亜リン酸塩（例えば次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カリウム、次亜リン酸アンモニウムなど）を同時に使用することにより、初期の触媒金属を介してのめっき反応性が高くなり、さらに銅析出抑制用安定剤（例えば2, 2'-ビピリジル、イミダゾール、ニコチン酸、チオ尿素、2-メルカプトベンゾチアゾール、シアン化ナトリウム、チオグリコール酸など）も同時に使用することにより、一部での過剰な析出反応が抑制され、その結果、半導体ウェハー（シリコンウェハー、GaAs・InP等の化合物半導体ウェハー、またはこれらのウェハー上に窒化タンタル膜、窒化チタン膜、窒化タングステン膜、タンタル膜等が形成されたもの）のような平均表面粗さが10nm未満の鏡面上でより低温で均一なめっきが可能となることを見出した。また、本発明は膜厚が500nm以下の薄膜作製時に特に有効である。

すなわち本発明は、以下のとおりである。

（1）還元剤として第一の還元剤とともに、第二の還元剤として次亜リン酸または次亜リン酸塩を使用し、さらに銅析出抑制用安定剤を同時に使用することを特徴とする無電解銅めっき液。

（2）膜厚が500nm以下の薄膜を作製するために用いることを特徴とする前記（1）記載の無電解銅めっき液。

（3）前記（1）又は（2）記載の無電解銅めっき液を用いて平均表面粗さが10nm未満の鏡面上に無電解めっきを行うことを特徴とする無電解銅めっき方法。

発明を実施するための最良の形態

無電解銅めっき液は、通常、銅イオン、銅イオンの錯化剤、還元剤、およびpH調整剤等を含んでいる。無電解銅めっき液の還元剤としては、通常ホルマリン、グリオキシル酸等が用いられているが、本発明においては、これらの第一の還元剤とともに第二の還元剤として次亜リン酸または次亜リン酸塩を用いる。次亜

リン酸塩としては、次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カリウム、次亜リン酸アンモニウム等が挙げられる。

また、本発明においては、さらに銅析出抑制用安定剤を用いる。銅析出抑制用安定剤としては、2, 2'-ビピリジル、イミダゾール、ニコチン酸、チオ尿素、
5 2-メルカプトベンゾチアゾール、シアン化ナトリウム、チオグリコール酸等が挙げられる。

また、本発明の無電解銅めっき液は、平均表面粗さが10nm未満の鏡面上に均一な薄膜めっきを行いたい時に用いると、非常に有効である。このような鏡面の例としては、シリコンウェハー、GaAs・InP等の化合物半導体ウェハー、
10 またはこれらのウェハー上に窒化タンタル膜、窒化チタン膜、窒化タングステン膜、タンタル膜等が形成されたものが挙げられる。

本発明の無電解銅めっき液は、還元剤として第一の還元剤とともに第二の還元剤として次亜リン酸または次亜リン酸塩を同時に使用することにより、第一の還元剤単独で使用的場合よりもめっきの反応性が高くなり、その結果、めっき反応が起こりにくい半導体ウェハー等の鏡面上でより低温で均一なめっきが可能となる。次亜リン酸または次亜リン酸塩は銅上では還元作用を示さないものの、パラジウムなどの触媒金属上では高い還元作用を示すため、触媒金属を介する初期のめっき反応性を高くする効果がある。めっき反応性が高くなることで、より低温でのめっきが可能となる。また、さらに銅析出抑制用安定剤を使用することにより、液安定性が増して一部での過剰な析出反応が抑制され、その結果、析出する銅の粒子が細かく均一になりやすい。また、本発明のめっき液を使用した場合、めっき初期の析出均一性が高いため、半導体ウェハーのような平均表面粗さが10nm未満の鏡面上に膜厚が500nm以下の均一な薄膜の作製も可能となる。
。

25 第一の還元剤の濃度は、めっき液中0.005~0.5mol/Lが好ましく、0.01~0.2mol/Lがより好ましい。濃度が0.005mol/L未満であるとめっき反応が起こらず、0.5mol/Lを超えるとめっき液が不安定になり分解する。

次亜リン酸または次亜リン酸塩の濃度は、めっき液中0.001~0.5mol/Lが好ましく、0.005~0.2mol/Lがより好ましい。次亜リン酸または次亜リン酸塩の濃度が、0.001mol/L未満であると前記の効果が
5 見られなくなり、0.5mol/Lを超えるとめっき液が不安定になり分解する。

銅析出抑制用安定剤の濃度は、めっき液中0.1~500mg/Lが好ましく、1~100mg/Lがより好ましい。濃度が0.1mg/L未満であると抑制効果が見られず、500mg/Lを越えると抑制効果が強すぎてめっきが析出し
なくなる。

10 本発明の無電解銅めっき液の銅イオン源としては、一般的に用いられている銅イオン源すべてを用いることができ、例えば、硫酸銅、塩化銅、硝酸銅等が挙げられる。

また、銅イオンの錯化剤としても、一般的に用いられている錯化剤すべてを用
いることができ、例えば、エチレンジアミン四酢酸、酒石酸等が挙げられる。

15 その他の添加剤として、めっき液に一般的に用いられている添加剤、例えばポリエチレングリコール、フェロシアン化カリウム等を用いることができる。

また、本発明の無電解銅めっき液は、pH10~14で用いることが好ましく、pH12~13で用いることがより好ましい。pH調整剤としては、水酸化ナ
トリウム、水酸化カリウム等一般的に用いられているものを用いることができる

20 。

本発明の銅めっき液は、浴温55~75℃で使用するのが、浴安定性および銅の析出速度の点から好ましい。

また、無電解銅めっきのための触媒付与方法としては、これらに限定はされな
いが、国際公開第01/49898号パンフレットに示された、金属補足能を持
25 つ官能基を有するシランカップリング剤と貴金属化合物をあらかじめ混合又は反
応させて前処理剤を調製し、上記前処理剤で被めっき物を表面処理する方法、国
際公開第03/091476号パンフレットに示された、被めっき面上に金属補
足能を持つ官能基を有するシランカップリング剤の溶液を塗布し、さらにパラジ
ウム化合物の有機溶媒溶液を塗布する方法、特願2003-163105号に示

された、一分子中に金属補足能を持つ官能基を有するシランカップリング剤で被めつき物を表面処理し、該被めつき物を150℃以上の高温で熱処理し、貴金属化合物を含む溶液で表面処理する方法、および一分子中に金属補足能を持つ官能基を有するシランカップリング剤と貴金属化合物をあらかじめ混合もしくは反応させた液で被めつき物を表面処理し、該被めつき物を150℃以上の高温で熱処理する方法などが好ましい。

前記金属捕捉能を持つシランカップリング剤として、好ましいものはアゾール系化合物またはアミン化合物とエポキシ系化合物との反応により得られるものである。

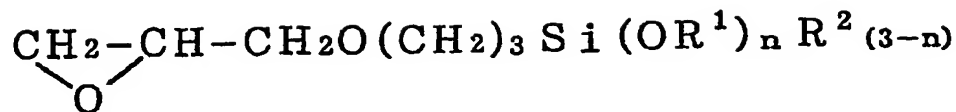
- 10 アゾール系化合物としては、イミダゾール、オキサゾール、チアゾール、セレナゾール、ピラゾール、イソオキサゾール、イソチアゾール、トリアゾール、オキサジアゾール、チアジアゾール、テトラゾール、オキサトリアゾール、チアトリアゾール、ベンダゾール、インダゾール、ベンズイミダゾール、ベンゾトリアゾールなどが挙げられる。これらに制限されるものではないが、イミダゾールが
15 特に好ましい。

また、アミン化合物としては、例えばプロピルアミン等の飽和炭化水素アミン、ビニルアミン等の不飽和炭化水素アミン、フェニルアミン等の芳香族アミン等を挙げる事ができる。

- また前記シランカップリング剤とは、前記アゾール系化合物またはアミン化合物由来の貴金属捕捉基の他に、 $-SiX_1X_2X_3$ 基を有する化合物であり、 X_1 、 X_2 、 X_3 はアルキル基、ハロゲンやアルコキシ基などを意味し、被めつき物への固定が可能な官能基であれば良い。 X_1 、 X_2 、 X_3 は同一でもまた異なっても良い。

- 前記シランカップリング剤は、前記アゾール系化合物またはアミン化合物とエ
25 ポキシシラン化合物を反応させることにより得ることができる。

このようなエポキシシラン化合物としては、

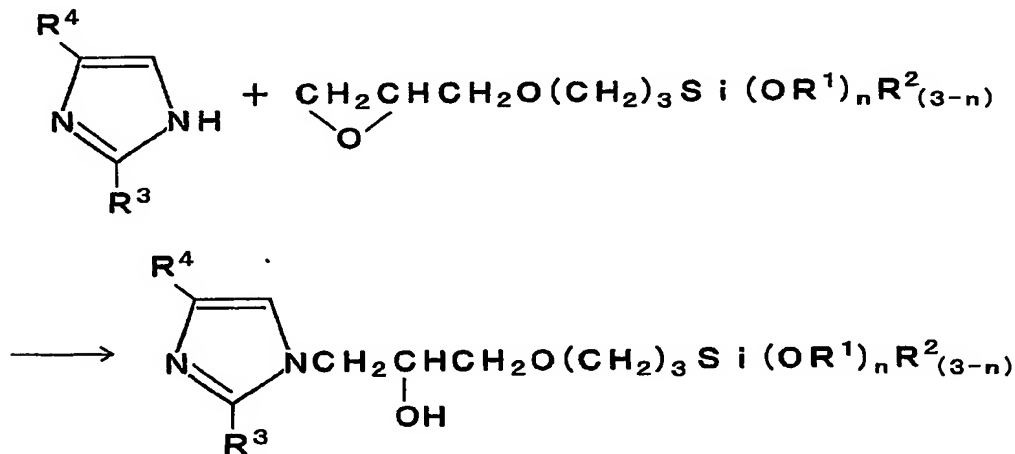


(式中、 R^1 、 R^2 は水素または炭素数が1～3のアルキル基、 n は0～3)で示されるエポキシカップリング剤が好ましい。

前記アゾール系化合物と前記エポキシ基含有シラン化合物との反応は、例えば
 5 特開平6-256358号公報に記載されている条件で行うことができる。

例えば、80～200℃でアゾール系化合物1モルに対して0.1～1.0モルのエポキシ基含有シラン化合物を滴下して5分～2時間反応させることにより得ることができる。その際、溶媒は特に不要であるが、クロロホルム、ジオキサン、メタノール、エタノール等の有機溶媒を用いてもよい。

10 特に好ましい例としてイミダゾール化合物とエポキシシラン系化合物の反応を下記に示す。



(式中、 R^1 、 R^2 は水素または炭素数が1～3のアルキル基、 R^3 は水素、または炭素数1～20のアルキル基、 R^4 はビニル基、または炭素数1～5のアルキル基、 n は0～3を示す。)
 15

本発明に使用する金属捕捉能を持つ官能基を有するシランカップリング剤のその他の例として、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピル

トリエトキシシラン、N-β（アミノエチル）γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β（アミノエチル）γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

5 前記貴金属化合物としては、無電解めっき液から被めっき物に表面に銅を析出させる際の触媒効果を示すパラジウム、銀、白金、金等の塩化物、水酸化物、酸化物、硫酸塩、アンモニウム塩等のアンミン錯体等が挙げられるが、特にパラジウム化合物が好ましい。また、従来の塩化スズなどの触媒も本発明の目的の範囲内において含有させることができる。

10 これらの触媒付与方法を用いることにより、めっきの均一性がさらに向上する。

本発明の無電解銅めっき液を用いてめっきを行う場合、被めっき材をめっき浴中に浸漬する。被めっき材は、前記のような前処理を行い触媒付与したものであることが好ましい。

15 実施例

スパッタリング法により膜厚15nmの窒化タンタルが成膜されたシリコンウェハーに対し、下記の実施例1～7および比較例1～3に示すめっき処理を行い、処理後のめっき膜の外観を目視で確認した。

（実施例1）

20 前記窒化タンタル膜付きシリコンウェハーを、イミダゾールとγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランとの等モル反応生成物であるシランカップリング剤を0.16重量%含んだ水溶液に塩化パラジウム水溶液を50mg/Lになるように添加して調製しためっき前処理剤に50℃で5分間浸漬処理後、200℃で15分間熱処理し、無電解銅めっきを60℃で5分間実施した。めっき液の組成は、硫酸銅0.04mol/L、エチレンジアミン四酢酸塩0.4mol/L、ホルマリン0.1mol/L、次亜リン酸ナトリウム0.1mol/L、2, 2'-ビピリジル10mg/L、pH12.5（pH調整剤：水酸化ナトリウム）である。めっき膜は全面にむらなく均一に成膜され、膜厚は50nmであった。

(実施例 2)

前記窒化タンタル膜付きシリコンウェハーを実施例 1 と同様な方法で前処理後、無電解銅めっきを 60℃で 5 分間実施した。めっき液の組成は、硫酸銅 0.04 mol/L、エチレンジアミン四酢酸塩 0.4 mol/L、グリオキシル酸 0.1 mol/L、次亜リン酸 0.1 mol/L、2, 2'-ビピリジル 10 mg/L、pH 12.5 (pH 調整剤：水酸化カリウム) である。めっき膜は全面にむらなく均一に成膜され、膜厚は 50 nm であった。

(実施例 3)

前記窒化タンタル膜付きシリコンウェハーを実施例 1 と同様な方法で前処理後、無電解銅めっきを 60℃で 5 分間実施した。めっき液の組成は、硫酸銅 0.04 mol/L、エチレンジアミン四酢酸塩 0.4 mol/L、ホルマリン 0.1 mol/L、次亜リン酸アンモニウム 0.1 mol/L、2, 2'-ビピリジル 10 mg/L、pH 12.5 (pH 調整剤：水酸化ナトリウム) である。めっき膜は全面にむらなく均一に成膜され、膜厚は 50 nm であった。

15 (実施例 4)

前記窒化タンタル膜付きシリコンウェハーを実施例 1 と同様な方法で前処理後、無電解銅めっきを 60℃で 5 分間実施した。めっき液の組成は、硫酸銅 0.04 mol/L、エチレンジアミン四酢酸塩 0.4 mol/L、グリオキシル酸 0.1 mol/L、次亜リン酸カリウム 0.1 mol/L、2, 2'-ビピリジル 10 mg/L、pH 12.5 (pH 調整剤：水酸化カリウム) である。めっき膜は全面にむらなく均一に成膜され、膜厚は 50 nm であった。

(実施例 5)

前記窒化タンタル膜付きシリコンウェハーを実施例 1 と同様な方法で前処理後、無電解銅めっきを 60℃で 5 分間実施した。めっき液の組成は、硫酸銅 0.04 mol/L、エチレンジアミン四酢酸塩 0.4 mol/L、ホルマリン 0.1 mol/L、次亜リン酸ナトリウム 0.1 mol/L、チオ尿素 20 mg/L、pH 12.5 (pH 調整剤：水酸化ナトリウム) である。めっき膜は全面むらなく均一に成膜され、膜厚は 50 nm であった。

(実施例 6)

前記窒化タンタル膜付きシリコンウェハーを実施例1と同様な方法で前処理後、無電解銅めっきを60℃で5分間実施した。めっき液の組成は、硫酸銅0.04 mol/L、エチレンジアミン四酢酸塩0.4 mol/L、グリオキシル酸0.1 mol/L、次亜リン酸0.1 mol/L、2-メルカプトベンゾチアゾール15 mg/L、pH12.5（pH調整剤：水酸化カリウム）である。めっき膜は全面むらなく均一に成膜され、膜厚は50 nmであった。

（実施例7）

前記窒化タンタル膜付きシリコンウェハーを実施例1と同様な方法で前処理後、無電解銅めっきを60℃で5分間実施した。めっき液の組成は、硫酸銅0.04 mol/L、エチレンジアミン四酢酸塩0.4 mol/L、ホルマリン0.1 mol/L、次亜リン酸アンモニウム0.1 mol/L、チオグリコール酸10 mg/L、pH12.5（pH調整剤：水酸化ナトリウム）である。めっき膜は全面むらなく均一に成膜され、膜厚は50 nmであった。

（比較例1）

前記窒化タンタル膜付きシリコンウェハーを実施例1と同様な方法で前処理後、無電解銅めっきを60℃で5分間実施した。めっき液の組成は、硫酸銅0.04 mol/L、エチレンジアミン四酢酸塩0.4 mol/L、ホルマリン0.1 mol/L、2, 2'-ビピリジル10 mg/L、pH12.5（pH調整剤：水酸化ナトリウム）である。めっき膜は全く析出しなかった。

（比較例2）

前記窒化タンタル膜付きシリコンウェハーを実施例1と同様な方法で前処理後、無電解銅めっきを80℃で5分間実施した。めっき液の組成は、硫酸銅0.04 mol/L、エチレンジアミン四酢酸塩0.4 mol/L、グリオキシル酸0.1 mol/L、2, 2'-ビピリジル10 mg/L、pH12.5（pH調整剤：水酸化カリウム）である。めっき膜は析出が島状で、未析出部分が多く見られた。

（比較例3）

前記窒化タンタル膜付きシリコンウェハーを実施例1と同様な方法で前処理後、無電解銅めっきを60℃で10分間実施した。めっき液の組成は塩化第二銅0.

0.4 mol/L、エチレンジアミン四酢酸塩 0.1 mol/L、ホルマリン 0.1 mol/L、次亜リン酸ナトリウム 0.1 mol/L、アミド硫酸 0.3 mol/L、4-アミノ安息香酸 200 mg/L、2, 2'-チオジエタノール 20 mg/L、ポリエチレングリコール (Mw 20000) 200 mg/L、pH 12.5 (pH調整剤：水酸化ナトリウム) である。めっき膜は全面に成膜されたが、凹凸が激しく不均一であった。膜厚は最小値が 800 nm であった。

以上の説明からわかるように、無電解銅めっき液に、第一の還元剤とともに第二の還元剤として次亜リン酸または次亜リン酸塩を同時に使用することにより、第一の還元剤単独で使用了場合よりも初期の触媒金属を介してのめっき反応性が高くなり、さらに銅析出抑制用安定剤も使用することにより、一部での過剰な析出反応が抑制され、その結果、めっき反応が起こりにくい半導体ウェハー等の鏡面上でより低温で均一なめっきが可能となる。

請求の範囲

1. 還元剤として第一の還元剤とともに、第二の還元剤として次亜リン酸または次亜リン酸塩を使用し、さらに銅析出抑制用安定剤を同時に使用することを特徴とする無電解銅めっき液。
2. 膜厚が500nm以下の薄膜を作製するために用いることを特徴とする請求の範囲1記載の無電解銅めっき液。
3. 請求の範囲1又は2記載の無電解銅めっき液を用いて平均表面粗さが10nm未満の鏡面上に無電解めっきを行うことを特徴とする無電解銅めっき方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/014049

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C23C18/40, C23C18/31

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C23C18/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 8-199369 A (Nippondenso Co., Ltd.), 06 August, 1996 (06.08.96), Par. Nos. [0053] to [0055] & JP 1-168871 A & US 4834796 A & DE 3737778 A & AU 8084087 A	1-3

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 December, 2004 (13.12.04)

Date of mailing of the international search report
28 December, 2004 (28.12.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl¹ C23C18/40, C23C18/31

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl¹ C23C18/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 8-199369 A (日本電装株式会社) 1996.08.06, 段落【0053】-【0055】 & JP 1-168871 A & US 4834796 A & DE 3737778 A & AU 8084087 A	1-3

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13.12.2004

国際調査報告の発送日

28.12.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

瀧口 博史

4E

3032

電話番号 03-3581-1101 内線 3423